

**UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

**Mayra Soares Santos**

**USO DE BIOMASSA DE CASCA DE BANANA E CASCA DE ARROZ NA REMOÇÃO  
DE COBRE (II) E CHUMBO (II) DE AMOSTRAS DE ÁGUA DA REGIÃO DO  
DESASTRE AMBIENTAL DE MARIANA**

**Teófilo Otoni – MG**

**2019**



**Mayra Soares Santos**

**USO DE BIOMASSA DE CASCA DE BANANA E CASCA DE ARROZ NA REMOÇÃO  
DE COBRE (II) E CHUMBO (II) DE AMOSTRAS DE ÁGUA DA REGIÃO DO  
DESASTRE AMBIENTAL DE MARIANA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de Concentração: Química Analítica  
Orientador: Prof. Dr. Jairo Lisboa Rodrigues

**Teófilo Otoni - MG**

**2019**

Ficha Catalográfica  
Preparada pelo Serviço de Biblioteca/UFVJM  
Bibliotecária responsável: Graziela Lopes da Costa – CRB6 nº 2807

S237u Santos, Mayra Soares.

Uso de biomassa de casca de banana e casca de arroz na remoção de cobre (II) e chumbo (II) de amostras de água da região do desastre ambiental de Mariana / Mayra Soares Santos. - - Teófilo Otoni, 2019.

62 p. : il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Programa de Pós-Graduação em Química, 2019.

Orientador: Prof. Dr. Jairo Lisboa Rodrigues.

1. Biomassa. 2. Adsorção. 3. Metais. 4. Rio Doce. I. Santos, Mayra Soares. II. Título. III. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

**CDD 543.19**

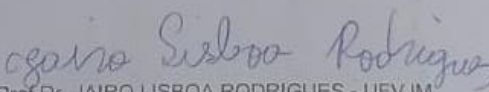
MAYRA SOARES SANTOS

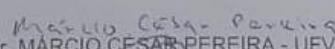
**USO DE BIOMASSA DE CASCA DE BANANA E CASCA DE ARROZ NA  
REMOÇÃO DE COBRE (II) E CHUMBO (II) DE AMOSTRAS DE ÁGUA DA  
REGIÃO DO DESASTRE AMBIENTAL DE MARIANA**

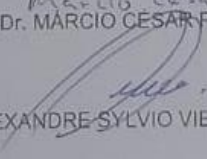
Dissertação apresentada ao  
MESTRADO EM QUÍMICA, nível de  
MESTRADO como parte dos requisitos  
para obtenção do título de MESTRA  
EM QUÍMICA

Orientador (a): Prof. Dr. Jairo Lisboa  
Rodrigues

Data da aprovação : 29/03/2019

  
Prof.Dr. JAIRO LISBOA RODRIGUES - UFVJM

  
Prof.Dr. MÁRCIO CÉSAR PEREIRA - UFVJM

  
Prof.Dr. ALEXANDRE SYLVIO VIEIRA DA COSTA - UFVJM

DIAMANTINA



Ao meus pais Marta e Adilson





## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me proporcionado essa oportunidade, com saúde, paciência e sabedoria e por ser minha força nos momentos mais difíceis. Pela concretização de um sonho que em alguns momentos parecia ser impossível.

Ao meu orientador Prof. Dr. Jairo Lisboa Rodrigues, por ter me direcionado durante todo o curso, compartilhando seus ensinamentos e pela sua paciência e confiança em mim depositada.

A minha família pelo amor e compreensão. Aos meus pais que sempre me apoiaram e minha irmã pelo incentivo. Dedico esta conquista especialmente a eles.

A Breno pelo amor, companheirismo e paciência.

A todos os meus colegas da Pós-Graduação e aos alunos de Iniciação Científica, que estiveram presentes e se tornaram grandes amigos, por serem tão prestativos e companheiros. Em especial ao Thainá, Vitor, Luiz, Rodrigo, Tamise, Izabela, Ana Luíza e Luan que tanto contribuíram para a realização deste trabalho, meu muito obrigada.

A Capes pela bolsa concedida, que me auxiliou na realização da pesquisa.

À UFVJM por me fornecer os recursos necessários e estrutura laboratorial para o desenvolvimento desta pesquisa e a todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Química da UFVJM pelos ensinamentos.

Agradeço a todos que contribuíram de alguma forma, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.



“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito, nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota.”

Theodore Roosevelt



## RESUMO

O rompimento da barragem de rejeitos minerais de Fundão, situada em Mariana, e o galgamento da barragem de Santarém, em uma região de cabeceira da bacia hidrográfica do rio Doce, resultou em um desastre ambiental de grande magnitude e repercussão. No dia 5 de novembro de 2015, o rompimento da barragem liberou um volume estimado de 34 milhões de m<sup>3</sup> de rejeitos de mineração, água e materiais utilizados em sua construção, causando diversos impactos socioeconômicos e ambientais na bacia do rio Doce. Este estudo teve por objetivo avaliar a capacidade de remoção os metais cobre (II) e chumbo (II) pelo uso das biomassas da casca de banana e arroz de águas contaminadas. As biomassas foram secas e trituradas para atingir tamanho de partícula de 40 mesh. A microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e ponto de carga zero (PCZ) foram utilizados para caracterização dos materiais adsorventes estudados. A quantificação de metais, por sua vez, foi realizada usando o NexION 300D PerkinElmer (EUA) ICP-MS. Os estudos do efeito do pH indicaram que a adsorção analisada do presente trabalho não sofreu alterações significativas com a variação dos valores de pH. Houve uma rápida adsorção onde, em todos os casos nos primeiros 30 minutos de adsorção mais de 60% dos metais já haviam sido adsorvidos. Foram realizados testes utilizando amostras reais de água do Rio Doce – MG contaminadas pelos metais em estudo devido ao desastre de Mariana - MG. As biomassas apresentaram excelente desempenho na remoção do Cu (II) e Pb (II), atingindo concentrações próximas de zero após a adsorção.

Palavras-chave: biomassa, adsorção, metais, rio Doce.



## ABSTRACT

The disruption of the Fundão mineral tailings dam located in Mariana and the dam of Santarém dam in a headwater region of the Doce river basin resulted in an environmental disaster of great magnitude and repercussion. On November 5, 2015, the dam rupture released an estimated 34 million m<sup>3</sup> of mining, water and materials waste used in its construction, causing several socioeconomic and environmental impacts in the river Doce basin. The objective of this study was to evaluate the copper (II) and lead (II) metals removal capacity of banana peel biomass and contaminated water rice. The biomasses were dried and ground to 40 mesh particle size. Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared (FTIR) and Zero Load Point (PCZ) spectroscopy were used to characterize the adsorbent materials studied. Metal quantification was performed using NexION 300D PerkinElmer (USA) ICP-MS. The pH effect studies indicated that the adsorption analyzed in the present work did not change significantly with pH values. There was a rapid adsorption where, in all cases in the first 30 minutes of adsorption, more than 60% of the metals had already been adsorbed. Finally, tests were carried out using real samples of Rio Doce - MG contaminated by the metals under study due to the Mariana - MG disaster. The biomasses presented excellent performance in Cu (II) and Pb (II) removal, reaching concentrations close to zero after adsorption.

Key words: biomass, adsorption, metals, Doce river.





## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1.....</b>	<b>19</b>
<b>1.INTRODUÇÃO .....</b>	<b>19</b>
<b>2. OBJETIVO .....</b>	<b>21</b>
<b>2.1 Objetivo Geral .....</b>	<b>21</b>
<b>2.2 Objetivos Específicos.....</b>	<b>21</b>
<b>3. REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>23</b>
<b>3.1 Adsorção.....</b>	<b>23</b>
3.1.1 Isoterma de Adsorção.....	24
3.1.2 Cinética de adsorção.....	25
<b>3.2 Biomassa.....</b>	<b>26</b>
3.3.1 Biomassa de Banana.....	26
3.3.2 Biomassa de Arroz .....	27
<b>3.3 Biossorção... ..</b>	<b>28</b>
<b>3.4 Cobre.....</b>	<b>28</b>
<b>3.6 Chumbo.....</b>	<b>29</b>
<b>3.7 Bacia hidrográfica do rio Doce .....</b>	<b>29</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>31</b>
<b>CAPÍTULO 2.....</b>	<b>37</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>37</b>
<b>1. INTRODUCTION.....</b>	<b>39</b>
<b>2. MATERIALS AND METHODS.....</b>	<b>41</b>
<b>2.1 Origin of materials .....</b>	<b>41</b>
<b>2.2 Preparation of biomass .....</b>	<b>41</b>
2.2.1 Banana peel .....	41
2.2.2 Rice husk.....	41
<b>2.3 Characterization of materials .....</b>	<b>41</b>
2.3.1 Scanning Electron Microscopy (SEM).....	41
2.3.2 Infrared Spectroscopy with Fourier Transform (FT - IR) .....	41
2.3.3 Zeta Potential .....	41
<b>2.4 Solutions of toxic metal ions .....</b>	<b>42</b>
<b>2.5 Adsorption Tests.....</b>	<b>42</b>
2.5.1 Isotherm test .....	42

2.5.2 pH Test .....	43
2.5.3 Kinetic Test .....	43
<b>2.6 Collecting contaminated water by metals in the Doce river Basin.....</b>	<b>44</b>
<b>3. RESULTS AND DISCUSSION .....</b>	<b>45</b>
<b>3.1 Characterization .....</b>	<b>45</b>
3.1.1 Scanning Electron Microscopy.....	45
3.1.2 Infrared Spectroscopy with Fourier Transform .....	46
3.1.3 Zeta Potential .....	47
<b>3.2 Adsorption Tests .....</b>	<b>48</b>
3.2.1 Isotherm Test .....	48
<b>3.3 pH Test.....</b>	<b>51</b>
3.3.1 Copper .....	51
<b>3.3.3 Lead.....</b>	<b>51</b>
<b>3.4 Kinetic Test... ..</b>	<b>52</b>
3.4.1 Copper .....	52
3.4.3 Lead .....	53
<b>3.5 Application of the materials in real samples from Environmental Mariana Disaster region</b>	<b>55</b>
<b>4. CONCLUSION.....</b>	<b>57</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>59</b>
<b>4. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>61</b>

## CAPÍTULO 1

### 1.INTRODUÇÃO

A poluição por metais tóxicos consiste em um sério problema ambiental em todo o mundo, esses poluentes inorgânicos são frequentemente liberados em corpos hídricos como resultado de atividades antropogênicas. O intenso desenvolvimento tecnológico e industrial propiciou o uso excessivo de íons de metais tóxicos que por sua vez, aumentaram a poluição hídrica. Tais metais são frequentemente relatados por serem prejudiciais ao homem e a outros organismos devido à sua alta toxicidade e efeitos cumulativos (DENIZ e KARABULUT, 2017).

Em novembro do ano de 2015, ocorreu o maior desastre ambiental da história do Brasil, onde 34 milhões de metros cúbicos de lama e resíduos de mina foram despejados na bacia hidrográfica do rio Doce, na cidade de Mariana – MG. A ruptura da barragem de Fundão ocasionou a destruição de 1469 ha de terra ao longo dos cursos d'água até chegar no oceano atlântico (IBAMA, 2016). Em um relatório do Instituto Mineiro de Gestão de Águas (IGAM, 2016), que fez o monitoramento de alguns elementos em amostras de água de pontos da Bacia do rio Doce, foram encontradas concentrações muito altas de elementos como Pb e Cu, bem acima do valor máximo preconizado pela legislação ambiental vigente (Resolução CONAMA, 357 de 2005). Neste sentido, faz-se necessário o desenvolvimento de tecnologias que possam remover estes poluentes, para que esta água seja adequadamente utilizada para consumo humano ou animal.

Vários métodos para remover íons de metais tóxicos de soluções aquosas podem ser utilizados, dentre eles as técnicas químicas, físicas e biológicas (GAUTAM *et al.*, 2014). Contudo, nem sempre essas tecnologias são economicamente viáveis para as Estações de Tratamento de Água (ETAs). Uma alternativa promissora é o uso da adsorção por biomassa, esta, possui baixo custo, ampla adaptação e seletividade na remoção de diferentes tipos de metais tóxicos e desempenho estável na purificação de águas residuais ( $1-100 \text{ mg L}^{-1}$ ) (SUD *et al.*, 2008). A utilização da biomassa vegetal para a obtenção de matéria prima é uma das propostas da Química Verde, esta, consiste em uma abordagem com o objetivo de minimizar o impacto ambiental por meio da criação, do desenvolvimento e da aplicação de produtos e processos químicos direcionados a redução ou eliminação do uso, e a geração de substâncias tóxicas em detrimento ao seu tratamento (LENARDÃO *et al.*, 2003; PRADO, 2003).

A biossorção se caracteriza uma das mais promissoras tecnologias de remediação de áreas aquáticas poluídas com íons de metais tóxicos (GUPTA *et al.*, 2015). Muitos compostos apresentam características prometedoras para o tratamento pelo uso da biossorção,

dentre eles se destacam a palha de arroz e casca de banana. A palha de arroz contém grandes quantidades de celulose, hemicelulose, lignina e sílica, estes compostos fornecem locais de ligação para metais (GAO *et al.*, 2008), enquanto a casca de banana, tem sido usado como bioissorvente para adsorção de cobre. A casca de banana é facilmente disponível e de baixo custo (HOSSAIN *et al.*, 2012).

## **2. OBJETIVO**

### **2.1 Objetivo Geral**

O presente trabalho tem por objetivo avaliar e comparar a capacidade de adsorção das biomassas da palha de arroz e casca de banana em águas contaminadas pelos metais Cu (II) e Pb (II) com aplicação em amostras reais do rio Doce.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Caracterizar o material obtido quanto à morfologia e aos grupos funcionais presentes nas biomassas.
- Estudo dos parâmetros da capacidade de adsorção: isotermas de adsorção, estudo de pH e cinética de adsorção.
- Avaliar a ação dos materiais em amostras reais coletadas no rio Doce.



### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Adsorção

A adsorção consiste em uma operação de transferência de massa, no qual se estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Uma vez que os componentes são adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, neste caso, quanto maior for esta superfície por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção. Por tal motivo, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984). O material cuja superfície ocorre a adsorção é denominado de adsorvente, a substância adsorvida portanto, é o adsorbato (COELHO, 2006).

O processo de adsorção faz uso de vários materiais de origem natural e materiais artificialmente preparados, bem como os compósitos dos dois (SHEKHAWAT *et al.*, 2017). A adsorção é um método extensamente conhecido que tem sido amplamente utilizado para remoção de poluentes químicos de águas residuais e apresenta inúmeras vantagens em termos de custo, flexibilidade e simplicidade de operação. Como consequência, é desejável a obtenção de um adsorvente efetivo, de baixo custo e com alta capacidade de adsorção para poluentes (RAFATULLAH *et al.*, 2010).

A natureza físico-química do adsorvente é um fator determinante, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico dos poros, distribuição do tamanho dos poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (DOMINGUES, 2005). Nesta perspectiva, a quantidade adsorvida é a soma da adsorção em todos os sítios (cada um tendo uma energia), com os sítios de ligação mais fortes são ocupados primeiro, até que a energia de adsorção seja diminuída exponencialmente após a conclusão do processo de adsorção (FOO e HAMEED, 2010).

O mecanismo de adsorção depende de alguns parâmetros como estrutura, composição química, propriedades físico-químicas e natureza do adsorvente e adsorbato. O estudo cinético evidencia a interferência do tempo de contato entre adsorvente e a solução contaminada, assim como, mostra o momento em que o adsorvente atinge a saturação.

### 3.1.1 Isoterma de Adsorção

Uma maneira prática e usual de se quantificar a adsorção é por meio da construção de isotermas de adsorção. Isotermas consistem em curvas para descrever a dependência da quantidade de adsorbato concentrada na superfície sólida em função da quantidade remanescente em solução na condição de equilíbrio (PETRONI, 2004). Para construção das isotermas são utilizados dados obtidos experimentalmente, o adsorbato com diferentes concentrações e uma quantidade fixa do adsorvente, a uma temperatura constante.

A obtenção de uma isoterma de adsorção é um processo simples em que uma massa de adsorvente é adicionada em um determinado volume (V) de uma série de soluções com concentrações iniciais ( $C_0$ ) diferentes e conhecidas. Quando o equilíbrio de adsorção é atingido, temos a concentração final do soluto na solução em equilíbrio ( $C_e$ , em gramas ou mols por litro de solução) e a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q$ , em massa ou mols de adsorbato, por unidade de massa de adsorvente). Assim, podemos obter um gráfico de  $q$  versus  $C_e$ . Contudo, precisamos saber como obter o valor das variáveis  $C_e$  e  $q$  (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Na maioria dos estudos de adsorção, os modelos de adsorção, como as isotermas de Langmuir e Freundlich, têm sido amplamente utilizados para avaliar os fenômenos de adsorção (CRITTENDEN *et al.*, 1993; EDZWALD, 2011; CHUNG *et al.*, 2015). Geralmente, os dados experimentais são ajustados aos modelos de isoterma de adsorção, e o modelo melhor ajustado é usado para caracterizar a adsorção de equilíbrio. Com o modelo de adsorção apropriado selecionado, os parâmetros de adsorção são obtidos e utilizados para descrever as características de adsorção.

O modelo de Langmuir é utilizado para o processo de adsorção de superfícies de monocamada homogênea, onde a adsorção ocorre em locais específicos do adsorvente (MAIA *et al.*, 2018). A capacidade máxima de adsorção por unidade de massa adsorvente é determinada juntamente com a constante de Langmuir mostrando a afinidade do soluto ao adsorvente. A equação da isoterma de Langmuir é dada pela equação (1):

$$q_e = \frac{K_L Q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

onde,  $q_{eq}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio,  $Q_m$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) são a capacidade máxima de adsorção e a concentração no equilíbrio respectivamente,  $K_L$  é a constante de Langmuir, que representa a energia de adsorção ( $\text{L mg}^{-1}$ ).



Outra característica importante da isoterma de Langmuir é o parâmetro de equilíbrio ( $R_L$ ), definido pela Equação (2). Dependendo do valor de  $R_L$  é possível tirar conclusões sobre o processo de adsorção, uma vez que para  $R_L > 1$ , o processo é não favorável, para  $R_L = 1$  é linear, para  $0 < R_L < 1$  é favorável e para  $R_L = 0$  é irreversível.

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_o) \quad (2)$$

onde,  $C_o$  é a concentração inicial do soluto em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Segundo Maia (2018), o modelo de Freundlich é usado para descrever heterogêneo sistemas. A adsorção tipo Freundlich é considerada um processo multicamada no qual a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa adsorvente aumenta gradualmente. Parâmetros de Freundlich também foram utilizados para caracterizar o processo de adsorção. A equação da isoterma de Freundlich é descrita pela equação (3):

$$q_{eq} = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

onde  $q_{eq}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio,  $C_e$  representa a concentração de equilíbrio do adsorbato ( $\text{mg L}^{-1}$ ), e  $K_F$  e  $n$  são constantes de Freundlich que representam a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente. O expoente “ $n$ ” indica se a isoterma é favorável ou desfavorável. Valores de  $n$  no intervalo de 1 a 10 representam condições de adsorção favorável.

### 3.1.2 Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção apresenta a influência do tempo de contato sobre as quantidades de adsorbato adsorvidas por um determinado adsorvente. Para melhor compreensão desse estudo, aplica-se o modelo de pseudo-primeira e segunda ordem descritas por LAGERGREN (1898) e HO E MCKAY (1999), respectivamente.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem, descrito por Lagergren (1898), para a adsorção em sistema líquido-sólido é baseado na capacidade de adsorção do sólido. Lagergren assumiu que a velocidade de remoção do adsorbato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos de sólido (HOTT, 2016). A forma linear da equação de pseudo-primeira ordem é dada pela equação (4):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (4)$$

onde,  $q_e$  e  $q_t$  são as quantidades de soluto adsorvido ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no equilíbrio e num tempo  $t$  (minutos), respectivamente.  $K_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de adsorção. A constante  $K_1$  pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico  $\log (q_e - q_t)$  versus  $t$ .

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem descrito por Ho e Mckay (1999) tem a velocidade de reação dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (HOTT,2016). O modelo linear de pseudo-segunda ordem é dado pela equação (5):

$$t/q_t = t 1/q_e + 1/K_2 q_e^2 \quad (5)$$

onde,  $q_e$  e  $q_t$  são as quantidades de soluto adsorvido ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no equilíbrio e num tempo  $t$  (minutos), respectivamente.  $K_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem.

### 3.2 Biomassa

Segundo Silva (2013), a biomassa (plantas e animais) é composta principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, é formada principalmente por carboidratos que são produzidos pela combinação de dióxido de carbono e água da atmosfera, na reação de fotossíntese pela clorofila.

O uso da biomassa no processo de adsorção é vantajoso por duas vertentes, a primeira associada ao baixo custo na obtenção da matéria-prima e a segunda na reutilização de materiais que seria descartados. De maneira geral, a população mundial não possui a tradição de utilizar a casca dos alimentos nas refeições gerando toneladas dos mesmos que são desperdiçados.

#### 3.3.1 Biomassa de Banana

A banana (*Musa acuminata* AAA) é uma fruta amplamente plantada em regiões tropicais e subtropicais, devido ao paladar saboroso e valor altamente nutricional, a mesma tem sido amplamente consumida por pessoas em todo o mundo (MOHAPATRA *et al.*, 2011; YANG, J. *et al.*, 2019). Além de ter um gosto bem aceitável popularmente, a banana apresenta múltiplos benefícios à saúde pois pode ser aliada no combate de distúrbios intestinais além de ter atividades antibacterianas e antioxidantes (JAIN *et al.*, 2011; YANG, J. *et al.* 2019).

No Brasil, a produção de banana em 2016 atingiu cerca de 6,9 milhões de toneladas, enquanto a produção mundial total de banana em 2016, cerca de 144 milhões de toneladas

(VEZINA e DEN BERGH, 2016; ARQUELAU *et al.*, 2019). Entre vários resíduos gerados a partir da bananeira e frutas, a sua casca é um resíduo importante gerado em grandes quantidades. A casca de banana contribui com cerca de 40% do peso total da banana fresca (ANHWANGE, UGYE, & NYIAATAGHER, 2008). Calculado a partir dos dados de produção de banana mencionados na sentença anterior, a indústria da banana produz mais de 57,6 milhões de toneladas anuais de cascas de banana (ARQUELAU *et al.*, 2019).

Além da grande disponibilidade no meio produtivo, algumas características físicas, como a presença de hemicelulose, celulose e lignina em sua casca (ALAA EL-DIN, *et al.* 2018) apontam para potencial uso da casca de banana na remoção de metais em águas contaminadas. Estudos mostram alguns resultados satisfatórios quanto ao uso da casca de banana na adsorção de metais:  $\text{UO}_2^{2+}$  com capacidade de adsorção de  $11,5 \text{ mg g}^{-1}$  (BONIOLO, 2008) e  $\text{Ni}^{2+}$  com capacidade de adsorção de  $6,88 \text{ mg g}^{-1}$  (ANNADURAI *et al.*, 2002).

### 3.3.2 Biomassa de Arroz

O arroz (*Oryza sativa* L.) é o alimento básico mais importante no mundo sendo quase metade da população mundial dependente do mesmo (GUAN *et al.*, 2019). A planta é originária de espécies selvagens e de gramíneas existentes na África, sudeste Asiático e Índia, contém grandes quantidades de silicatos (SILVA, 2013).

O arroz é considerado um importante alimento, denotado como um pilar para a população rural e para a segurança alimentar para as famílias. Seu cultivo ocorre principalmente por pequenos agricultores em explorações com menos de um hectare, e é de especial importância para a nutrição de grandes extensões da população na Ásia. América e Caribe e, cada vez mais, na África. Como resultado, desempenha um papel fundamental para a alimentação segurança de mais da metade da população mundial além de assumir um papel central da cultura de uma série de comunidades (FAO, 2006).

A casca de arroz é um resíduo agroindustrial abundante, devido à elevada produção do cereal e contém fibra dietética, incluindo celulose e hemicelulose, que são conhecidas por terem propriedades funcionais (ABDUL-HAMID e LUAN, 2000; LIU *et al.*, 2015; QIU *et al.*, 2016; QIU, YADAV E YIN, 2017; SATOH *et al.*, 2019). Seus principais componentes são: 32% celulose, 21% hemicelulose, 22% lignina e 15% cinza mineral, constituída basicamente por sílica (SILVA, 2013).

### 3.3 Bioissorção

A bioissorção pode ser definida como a habilidade de materiais biológicos (principalmente animais e vegetais) acumularem metais tóxicos de soluções aquosas (SOUZA, 2012). Assim como a adsorção, a bioissorção é um processo passivo que ocorre por meio de interações físico-químicas dos íons e os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente.

É uma das técnicas mais promissoras e comumente estudadas, porém seu uso de maneira comercial ainda é limitado. Atualmente o uso de fungos (BERMÚDEZ *et al.*, 2011), bactérias (LIMCHAROENSUK *et al.*, 2015) e algas (JAAFARI e YAGHMAEIAN, 2019) é investigado para remoção de metais, porém percebeu-se maior viabilidade econômica e também grande eficiência de remoção na utilização de resíduos agrícolas, como casca de coco (PINO *et al.*, 2006), pó de serra de pinheiro (SEMERJIAN, 2018), biomassa de café (ALVAREZ *et al.*, 2018) dentre outros.

### 3.4 Cobre

O cobre, em elevada quantidade, se torna um metal tóxico e é comumente encontrado em locais como efluentes de têxteis, galvanoplastia, ligas, manufatura, processos de mineração e refino e indústria de tratamento de superfície (WANG *et al.*, 2016).

É um metal de transição que é estável em seu estado metálico e forma catiões monovalentes (cuprosos) e divalentes (cúpricos). O cobre metálico é maleável, dúctil e um bom condutor térmico e elétrico. Isto tem muitos usos comerciais por causa de sua versatilidade. O cobre é usado para fazer fiação elétrica, tubos, válvulas, acessórios, moedas, utensílios de cozinha e materiais de construção. Isto é presente em munições, ligas (latão, bronze) e revestimentos. Compostos de cobre são usados em fungicidas, algicidas, inseticidas e conservantes de madeira e em galvanoplastia, fabricação de corantes azóicos, gravura, litografia, refinação de petróleo e pirotecnia (WHO, 2004).

A ATSDR (2004) afirma que a exposição a níveis excessivos de cobre pode resultar em efeitos adversos para a saúde, incluindo danos no fígado, nos rins, anemia, náusea, vômitos, dor abdominal, tosse, espirros, corrimento nasal, fibrose pulmonar e alterações no sistema imunológico.

Os limites de cobre em água é preconizado por agências internacionais e nacionais, US EPA (2016) 1,3 mg/L, WHO (2004) 2,0 mg/L e CONAMA (2005) 0,009 mg/L.

### 3.6 Chumbo

O chumbo é um dos metais pesados mais comuns em águas residuais, e é conhecido por ser tóxico para seres humanos e plantas (SONE, 2009). Os processos industriais que contribuem para a poluição antropogênica por chumbo são metalurgia, unidades de fabricação de baterias, operações de impressão, mineração de chumbo e fundição, juntamente com cerâmica e produções de produtos de vidro, declaradas por LIU *et al.* (2016).

Os alvos mais sensíveis para toxicidade por chumbo são o sistema nervoso em desenvolvimento, os sistemas hematológico, cardiovascular e o renal. O mesmo pode prejudicar também funções cognitivas em crianças e adultos, mas as crianças são mais vulneráveis (ATSDR, 2007).

As concentrações máximas de chumbo em água devem seguir normativas nacionais e internacionais, como US EPA (2016) 0,015 mg/L, WHO (2010) 0,0001 mg/L e CONAMA (2005) 0,010 mg/L.

### 3.7 Bacia hidrográfica do rio Doce

Segundo o Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio Doce (2019), a bacia hidrográfica do Rio Doce possui área de drenagem de 86.715 quilômetros quadrados, dos quais 86% estão no Leste mineiro e 14% no Nordeste do Espírito Santo. O Rio Doce tem extensão de 879 quilômetros e suas nascentes estão em Minas, nas Serras da Mantiqueira e do Espinhaço. O relevo da bacia é ondulado, montanhoso e acidentado. Os rios da região funcionam, ainda, como canais receptores e transportadores de rejeitos e efluentes domésticos e industriais. A atividade econômica na área é diversificada, na agropecuária, com lavouras tradicionais, cultura de café, cana de açúcar, criação de gado de corte e leiteiro, suinocultura e agroindústria, a produção de açúcar e álcool. A bacia possui o grande quantidade de extração de minério ao longo do seu curso, consequentemente várias bacias de rejeito de mineração.

Segundo relatório da Agência Nacional de Águas (2016), o rompimento da barragem de rejeitos minerais de Fundão, situada em Mariana, e o galgamento da barragem de Santarém, em uma região de cabeceira da bacia hidrográfica do rio Doce, resultou em um desastre ambiental de grande magnitude e repercussão. No dia 5 de novembro de 2015, o rompimento da barragem liberou um volume estimado de 34 milhões de m<sup>3</sup> de rejeitos de mineração, água e materiais utilizados em sua construção, causando diversos impactos socioeconômicos e ambientais na bacia do rio Doce.

O volume armazenado na ocasião do desastre era de cerca de 50 milhões de m<sup>3</sup> de rejeitos de minério de ferro. Deste total, estima-se que 16 milhões de m<sup>3</sup> permaneceram

acumulados próximos ao local do incidente. Nos trechos imediatamente a jusante, a onda resultante do rompimento da barragem avançou sobre a planície de inundação dos rios tributários, levando consigo parte da vegetação e do substrato. Esses materiais somaram-se à lama de rejeitos, agravando os danos nos trechos de cabeceira. A avalanche de lama atingiu uma área de cerca de 1.500 hectares. A onda de lodo mineral viajou rio abaixo causando a morte de 18 pessoas, destruição de distritos e grande devastação ambiental, pois inundou o distrito de Bento Rodrigues, em Mariana, Minas Gerais, e poluiu mais de 600 km do sistema fluvial e do ambiente marinho adjacente (HATJE *et al.*, 2017; GOMES *et al.*, 2017; RUDORFF *et al.*, 2018).

Estudos realizados na água e sedimentos do rio Doce após o desastre indicam a presença de metais com concentrações acima do permitido pelo CONAMA (2015), como chumbo (II) e cobre (II) (IBAMA, 2016).

## REFERÊNCIAS

- ABDUL-HAMID, A., & LUAN, Y. S. Functional properties of dietary fibre prepared from defatted rice bran. *Food Chemistry*, 68, p. 15–19, 2000.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). Encarte Especial sobre a Bacia do rio Doce: Rompimento da Barragem em Mariana/MG. Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil. 2016.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES E DISEASE REGISTRY (ATSDR). Toxicological Profile for Mercury (Update). Atlanta, GA: U.S. **Department of Health and Human Services**. Public Health Service, 1999.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES E DISEASE REGISTRY (ATSDR). Toxicological Profile for Copper. Atlanta, GA: U.S. **Department of Health and Human Services**. Public Health Service, 2004.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES E DISEASE REGISTRY (ATSDR). Toxicological Profile for Lead. Atlanta, GA: U.S. **Department of Health and Human Services**. Public Health Service, 2007.
- ALAA EL-DIN, G.; AMER, A. A.; MALSH, G.; HUSSEIN, M. Study on the use of banana peels for oil spill removal. *Alexandria Engineering Journal* 57, p. 2061-2068, 2018.
- ALVAREZ, N. M. M.; PASTRANA, J. M.; LAGOS, Y.; LOZADA, J. J. Evaluation of mercury ( $Hg^{2+}$ ) adsorption capacity using exhausted coffee waste. *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 10, p. 60-70, 2018.
- ANNADURAI, G.; JUANG, R.S.; LEE, D.J. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. **Water Science & Technology** 47, p. 185 – 190, 2002.
- ANHWANGE, B. A., UGYE, T. J., & NYIAATAGHER, T. D. Chemical composition of *Musa sapientum* (banana) peels. *Electron. Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 8(6), p. 437–442, 2008.
- ARQUELAU, P. B. F.; SILVA, V. D. M.; GARCIA, M. A. V.T.; ARAÚJO, R. L. B.; FANTE, C. A. Characterization of edible coatings based on ripe “Prata” banana peel flour. *Food Hydrocolloids*. 89, p. 570-578, 2019.
- BERMÚDEZ, Y. G.; RICO, I. R.; BERMÚDEZ, O. G.; GUIBAL, E. Nickel biosorption using *Gracilaria caudata* and *Sargassum muticum*. *Chemical Engineering Journal* 166, p. 122-131, 2011.
- BONIOLO, M. R. Biossorção de urânio nas cascas de banana. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais). **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Universidade de São Paulo**, São Paulo, 2008.

CHUNG, H. K.; KIM, W. H.; PARK, J.; CHO, J. JEONG, T. Y.; PARK, P. K. Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 28, p. 241-246, 2015.

COELHO, T. L. Estudos de adsorção de Cobre (II) em microesferas de quitosana reticuladas com epícloridrina e impregnadas com heparina. 2006. 73 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química. **Universidade Federal de Santa Catarina**, Florianópolis, 2006.

CBH DOCE – Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio Doce. Disponível em: <http://www.cbhdoce.org.br/institucional/a-bacia>. Acesso em: 01 mai. 2019.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – **Resolução nº 357/2005, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, DF: 2005.

CRITTENDEN, J.; VAITHEESWARAN, K.; HAND, D. W.; HOWE, E. W.; AIETA, E. M.; TATE, C. H., McGUIRE, M. J.; DAVIS, M. K. Removal of dissolved organic carbon using granular activated carbon. **Water Research**, 27, p. 715-721, 1993.

DENIZ, F., KARABULUT, A. Biosorption of heavy metal ions by chemically modified biomass of coastal seaweed community: Studies on phycoremediation system modeling and design. **Ecological Engineering** 106, p. 101 – 108, 2017.

DOMINGUES, V. M. F. Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas. 2005. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - **Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto**, Porto. 2005.

EDZWALD, J. K. Water Quality and Treatment: A Handbook on Drinking Water, McGraw-Hill, New York, 1993.

EPA, U. S. Environmental Protection Agency, Lead and Copper Rule Revisions White Paper. **Office of Water**. Washington, DC 20460.

FOO, K. Y. e HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm system. *Chemical Engineering Journal*, 156 (1), p. 2 – 10, 2010.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). Rice international commodity profile. **Markets and Trade Division**, 2006.

GAO, H., LIU, Y.G., ZENG, G.M., XU, W.H., LI, T., XIA, W.B. Characterization of Cr (VI) removal from aqueous solutions by a surplus agricultural waste-rice straw. **Journal of Hazardous Materials** 150, p. 446 – 452, 2008.

GAUTAM, R. K., MUDHOO, A., LOFRANO, G., CHATTOPADHYAYA, M. C. Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation



methods and adsorbent regeneration. **Journal of Environmental Chemical Engineering** 2, p. 239 – 259, 2014.

GOMES, L. E. O.; CORREA, L. B.; SÁ, F.; NETO, R. R.; BERNARDINO, A. F. 2017. The impacts of the Samarco mine tailing spill on the Rio Doce estuary, Eastern Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 120, p. 28–36, 2017.

GUAN, S.; XU, Q.; MA, D.; ZHANG, W.; XU, Z.; ZHAO, M.; GUO, Z. Transcriptomics profiling in response to cold stress in cultivated rice and weedy rice. *Gene* 685, p. 96-105, 2019.

GUPTA, V.K., NAYAK, A., AGARWAL, S. Bioadsorbents for remediation of heavymetals: current status and their future prospects. **Environ. Eng. Res.** 20, p. 1 – 18, 2015.

HATJE, V.; PEDREIRA, R. M. A.; REZENDE, C. E.; SCHETTINI, C. A. F.; SOUZA, G. C.; MARIN, D. C.; HACKSPACHER, P. C. The environmental impacts of one of the largest tailing dam failures worldwide. *Sci. Rep.* 7, P. 1–13, 2017.

HO, Y. S., MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption process. **Process Biochemistry** 34, p. 451-465, 1999.

HOSSAIN, M. A., NGO, H. H., GUO, W. S., NGUYEN, T. V. Biosorption of Cu(II) from water by banana peel based biosorbent: Experiments and models of adsorption and desorption. **Journal of Water Sustainability** 2, p. 87 – 104, 2012.

HOTT, R. C. ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DAS ESPÉCIES DE ARSÊNIO (III E V) E ÁCIDO MONOMETILARSÔNICO, PELA K-JAROSITA, PARA PROPOSTA DE REMEDIAÇÃO AMBIENTAL. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Ciência, Engenharia e Tecnologia – **Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri**. Teófilo Otoni, 2016.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS (IBAMA). Parecer técnico sobre os resultados obtidos nas coletas de amostras de água e sedimento no rio Doce e na região da foz, no estado do Espírito Santo. 2016.

INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS (IGAM). Monitoramento da Qualidade das Águas Superficiais do Rio Doce no Estado de Minas Gerais. 75p. 2016.

JAAFARI, J.; YAGHMAEIAN, K. Optimization of heavy metal biosorption onto freshwater algae (*Chlorella coloniales*) using response surface methodology (RSM). *Chemosphere* 217, p. 447-455, 2019.

JAIN, P., BHUIYAN, M. H., HOSSAIN, K. R., & BACHAR, S. C. Antibacterial and antioxidant activities of local seeded banana fruits. *African Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 5(11), p. 1398-1403. 2011.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substance. **K Sven Vetenskapsakademiens Handl** 24, p. 1–39, 1898.

LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R.A.; DABDOUB, M.J.; BATISTA, A.C.F.; SILVEIRA, C. C. “Green chemistry” – Os 12 Princípios da Química Verde e sua Inserção nas Atividades de Ensino e Pesquisa. **Química Nova**, v.26, nº1, p.123-129, 2003.

LIMCHAROENSUK, T.; SOOKSAWAT, N.; SUMARNROTE, A.; AWUTPET, T.; KRUATRACHUE, M.; POKETHITIYOOK, P.; AUESUKAREE, C. Bioaccumulation and biosorption of  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  by bacteria isolated from a zinc mine in Thailand. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 122, p. 322-330, 2015.

LIU, B., CHEN, W., PENG, X., CAO, Q., WANG, Q., WANG, D., MENG, X., YU, G. Biosorption of lead from aqueous solutions by ion-imprinted tetraethylenepentamine modified chitosan beads. **Int. J. Biol. Macromol.** 86, p. 562 – 569, 2016

LIU, Y.; QIU, S.; LI, J.; CHEN, H.; TATSUMI, E.; YADAV, M. Peroxidase-mediated conjugation of corn fiber gum and bovine serum albumin to improve emulsifying properties. *Carbohydrate Polymers*, 118, p. 70–78, 2015.

MAIA, L. F. O.; SANTOS, M. S.; ANDRADE, T. G.; HOTT, R.; FARIA, M. C. S.; OLIVEIRA, L. C. A.; PEREIRA, M. C.; RODRIGUES, J. L.; Removal of Mercury(II) From Contaminated Water by Gold- Functionalized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Magnetic Nanoparticles. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 2018.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Diagnóstico preliminar sobre o mercúrio no Brasil**. Brasília: MMA, 2013.

MOHAPATRA, D., MISHRA, S., SINGH, C. B., & JAYAS, D. S. (2011). Post-harvest processing of banana: opportunities and challenges. *Food & Bioprocess Technology*, 4(3), p. 327-339.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais - **Fortaleza: Imprensa Universitária**. 256 p. : il. 2014.

PETRONI, S.L.G. Avaliação cinética e de equilíbrio do processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia nuclear – Aplicações). **Instituto de Ciências Energéticas e Nucleares - Universidade de São Paulo**. São Paulo, 2004.

PINO, G. A. H. Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*). Dissertação (Mestrado). **Pontifícia Universidade Católica**, Rio de Janeiro, 2005.

PINO, G. H.; MESQUITA, L. M. S.; TOREM, M. L.; PINTO, G. A. S. Biosorption of cadmium by green coconut shell powder. *Minerals Engineering* 19, p. 380-387, 2006.

PRADO, A. G. S. Química Verde, Os desafios da Química do Novo Milênio. **Química Nova**, v. 26, nº 5, p. 738-744, 2003.

RAFATULLAH, M. SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, p. 70-80, 2010.

RUDORFF, N.; RUDORFF, C. M.; KAMPEL, M.; ORTIZ, G. Remote sensing monitoring of the impact of a major mining wastewater disaster on the turbidity of the Doce River plume off

the eastern Brazilian coast. *ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing* 145, p. 349-361, 2018.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SATOH, R.; TSUGE, I.; TOKUDA, R.; TESHIMA, R. Analysis of the distribution of rice allergens in brown rice grains and of the allergenicity of products containing rice bran. *Food Chemistry*, 276, p. 761-767, 2019.

SEMERJIAN, L. Removal of heavy metals (Cu, Pb) from aqueous solutions using pine (*Pinus halepensis*) sawdust: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Environmental Technology and Innovation* 12, p. 91-103, 2018.

SILVA, L. B. Emprego de adsorventes oriundos da casca de arroz na remoção de cobre em efluentes aquosos. Dissertação (Mestrado em Química). **Universidade Federal da Bahia**. Salvador, 2013.

SHEKHAWAT, A.; KAHU, S.; SARAVANAN, D.; JUGADE, R. Removal of Cd(II) and Hg(II) from effluents by ionic solid impregnated chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**, p. 1556-1568, 2017.

SONE, H.; FUGETSU, B.; TANAKA, S. Selective elimination of lead (II) ions by alginate/polyurethane composite foams, **Journal of Hazardous Materials** 162, p. 423-429, 2009.

SOUZA, F. B. Remoção de metais de efluentes petroquímicos por adsorção, biossorção e sistemas emulsionados. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - **Universidade Federal de Santa Catarina**, 2012.

SUD, D., MAHAJAN, G., KAUR, M. P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – a review. **Bioresour. Technol.** 99, p. 6017 – 6027, 2008.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport. Geneva, Switzerland: UNEP, 2013.

VEZINA, A., & DEN BERGH, I. V. Mobilizing banana science for sustainable livelihoods, where bananas are grown. 2016.

WANG, J. Y.; CUI, H.; CUI, C. W.; XING, D. F. Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by *Aspergillus niger*-treated rice straw. **Ecological Engineering**. 95. p. 793 – 799, 2016.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Exposure to Lead: A Major Public Health Concern, 2010.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Mercury: Assessing the environmental burden of disease at national and local levels. Editor, Prüss-Üstün A. Geneva: WHO, **Environmental Burden of Disease** Series No. 16. 2008.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Copper in Drinking-water. **WHO Guidelines for Drinking-water Quality** Series, 2004.

YANG, G. B.; WANG, Z.; XIAN, Q.; SHEN, F.; SUN, C.; ZHANG, Y.; WU, J. Effects of pyrolysis temperature on the physicochemical properties of biochar derived from vermicompost and its potential use as an environmental amendment, **RSC Adv.** 5. p. 40117– 40125, 2015.

YANG, J.; TU, J.; LIU, H.; WEN, L.; JIANG, Y.; YANG, B. Identification of an immunostimulatory polysaccharide in banana. *Food Chemistry*, 277, p. 46-53, 2019.

YANG, J.; ZENG, J.; WEN, L.; ZHU, H.; JIANG, Y.; JOHN, A.; YU, L.; YANG, B. Effect of morin on the degradation of water-soluble polysaccharides in banana during softening. *Food Chemistry*, 2019.

## CAPÍTULO 2

### USE OF BIOMASS OF BANANA PEEL AND RICE HUSK IN THE REMOVAL OF COPPER (II) AND LEAD (II) FROM WATER SAMPLES FROM THE MARIANA ENVIRONMENTAL DISASTER REGION

Mayra Soares Santos<sup>1</sup>, Vitor Chaves Silva<sup>1</sup>, Thainá Gusmão Andrade<sup>1</sup>, Tamise Emanuele Oliveira de Aquino<sup>1</sup>, Bruno Lemos Batista<sup>2</sup>, Tatiana Pedron<sup>2</sup>, João Paulo Mesquisa<sup>3</sup>, Márcia C.S. Faria<sup>1</sup>, Luiz Fernando de Oliveira Maia<sup>1</sup>, Jairo Lisboa Rodrigues<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri Rua do Cruzeiro, 01, Jd São Paulo. Teófilo Otoni, MG, Brazil. CEP 39803371.

<sup>2</sup> Centro de Ciências Naturais e Humanas. Universidade Federal do ABC. Santo André, SP, Brazil.

<sup>3</sup> Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Campus JK, Diamantina, MG, Brazil.

#### ABSTRACT

The dumping of the mining tailings dam from Mariana, MG Brazil released about 34 million mining tailings in the Doce river basin, containing many toxic metals. The biomasses of banana and rice were used as adsorbents in the removal of Cu (II) and Pb (II) metals from contaminated water. Quantification of metals was performed using NexION 300D PerkinElmer (USA) ICP-MS. The pH effect studies indicated that the adsorption analyzed in the present work did not undergo significant changes with the variation of the pH values, thus for both banana and rice the best adsorption capacity of Cu (II), 34.1055 mg g<sup>-1</sup> and 34.3701 mg g<sup>-1</sup>, was at pH 5. For Pb (II), the highest adsorption capacity was also at pH 5 with 36.0573 mg g<sup>-1</sup> for banana and 36.0358 mg g<sup>-1</sup> for rice. There was a rapid adsorption where, in all cases in the first 30 minutes of adsorption, more than 60% of the metals had already been adsorbed. Finally, tests were carried out using real samples from Doce river contaminated by the metals under study due to the Mariana disaster. The biomasses presented excellent performance in Cu (II) and Pb (II) removal, reaching concentrations close to zero after adsorption process.

**Key-words:** adsorption, metals, mining activity



## 1. INTRODUCTION

Pollution from toxic metals is a serious environmental problem all over the world. The intense technological and industrial development led to the excessive use of toxic metal ions and, thus, increased water pollution. These metals are often reported to be harmful to humans and other organisms because of their high toxicity and cumulative effects (Deniz e Karabulut, 2017).

On November 5, 2015, Brazil faced its worst environmental disaster after an iron-ore mining waste dam collapsed releasing 34 million m<sup>3</sup> of contaminated mud in a headwater region of the Doce River basin (Rudorff *et al.*, 2018).

In a report from the Minas Gerais Water Management Institute (IGAM, 2016), which monitored some elements in water samples from points in the Doce River Basin, high concentrations of elements such as Pb and Cu, well above maximum value recommended by environmental legislation (CONAMA Resolution, 357 of 2005). In this sense, it is necessary to develop technologies that can remove these pollutants, so that this water is properly used for human and animal consumption.

There are several methods to remove toxic metal ions from aqueous solutions which consist mainly of chemical, physical and biological techniques (Kuman *et al.*, 2014). However, these technologies are not always economically viable for Water Treatment Plants.

A promising alternative is the use of biomass adsorption (biosorption). It has low cost, wide adaptation and selectivity in the removal of different types of toxic metals and stable performance in the purification of wastewater (1-100 mg L<sup>-1</sup>) (Sud *et al.*, 2008). The use of plant biomass to obtain raw material is one of the proposals of green chemistry. Green chemistry is an approach that aims to minimize the environmental impact through the creation, development and application of chemical products and processes for reduction or elimination of the use and the generation of toxic substances to the detriment of its treatment (Lenardão *et al.*, 2003).

Biosorption is one of the most promising technologies for the remediation of aquatic areas polluted with toxic metal ions (Gupta *et al.*, 2015). There are several compounds with promising characteristics for the treatment by the use of biosorption, among them rice straw and banana peel stand out. Rice straw contains large amounts of cellulose, hemicellulose, lignin and silica, these compounds provide binding sites for metals (Gao *et al.*, 2008). While the banana peel has been used as a biosorbent for adsorption of copper. The banana peel is readily available, inexpensive and ecologically correct (Hossain *et al.*, 2012).

The aim of this study was to evaluate and compare the adsorption capacity of the biomass of rice straw and banana peel in waters contaminated by Cu (II) and Pb (II) metals and application in contaminated waters due Mariana disasters.



## **2. MATERIALS AND METHODS**

### **2.1 Origin of materials**

The rice husk originates from the Muriaé region, in the state of Minas Gerais (Brazil) where it is widely grown and easy to obtain biomass. The banana peel was obtained in fairs of the city of Teófilo Otoni – MG (Brazil), these fairs are supplied by small producers of all region of the Mucuri Valley.

### **2.2 Preparation of biomass**

#### **2.2.1 Banana peel**

The preparation of the biomass obtained from the banana peel was washed with ultrapure water, taken to the oven for drying at 70 ° C and ground by a SHOP63 01 industrial blender. After trituration the obtained product was sieved for Bertel granulometric analysis at 40 mesh.

#### **2.2.2 Rice husk**

The procedure for obtaining the rice husk biomass resembles the banana peel process. The rice husk was prepared by rinsing the husk with ultrapure water for the removal of particles, and was then taken to an oven at 70 ° C for 24 hours for drying. After drying, they were crushed in an electric mill and its product passed in a sieve for Bertel granulometric analysis with 40 mesh opening.

### **2.3 Characterization of materials**

#### **2.3.1 Scanning Electron Microscopy (SEM)**

Scanning electron microscopy (SEM) images for biomass samples of banana peel and rice were obtained on a Zeiss (FEG-SEM) Sigma VP model.

#### **2.3.2 Infrared Spectroscopy with Fourier Transform (FT - IR)**

IR-FT spectra were obtained on a Perkim Elmer FT-IR / NIR Spectrometer Frontier equipment at a frequency range of 4000 and 500 cm<sup>-1</sup>. The examples were prepared using the KBr disk method.

#### **2.3.3 Zeta Potential**

Zeta potential of banana peel biomass and rice straw were measured using a Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instruments, UK).

## 2.4 Solutions of toxic metal ions

Solutions were prepared to be used in the isotherm, pH and kinetics tests. For each metal (Cu (II) and Pb (II)), a 1000 mg L<sup>-1</sup> solution was used as the standard solution for other solutions of concentration: 0.5, 5, 20, 50, 100 and 200 mg L<sup>-1</sup>. The contaminating reagents used were Dehydrated Copper (II) Chloride - Sigma 99% and Lead (II) Nitrate - Cinética.

## 2.5 Adsorption Tests

### 2.5.1 Isotherm test

A quantity of 10 mg of the adsorbent were used in 10 ml samples of the metal solutions at concentrations of 0, 0.5, 5, 20, 50, 100 and 200 mg L<sup>-1</sup>. Afterwards, they were placed in a Thermo Scientific shaker model 4360 for 24 hours. After 24 hours, the samples were taken to a CIENTEC CT-6000R centrifuge for 3 minutes at 5500 rpm (4058 g) and the aliquot removed to dilute to 2% nitric acid. The initial and residual concentrations were analyzed by NexION 300D PerkinElmer (USA) ICP-MS and the adsorbed amount ( $q_e$ ) was calculated by Eq. (1):

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{m} \quad (1)$$

where  $C_o$  and  $C_e$  (mg L<sup>-1</sup>) are the initial and equilibrium concentrations respectively,  $V$  is the volume of the solution (L) and  $m$  is the mass (g) of the adsorbent used in the experiments.

The Langmuir model (Eq. 4) is used for a monolayer adsorption process on a homogeneous surface, in which the concentration occurs at specific sites in the adsorbent. The equation of the Langmuir isotherm is given by Eq. (2):

$$q_e = \frac{K_L Q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

where  $Q_m$  (mg g<sup>-1</sup>) and  $K_L$  (L mg<sup>-1</sup>) are the maximum adsorption capacity and the Langmuir constant used for adsorption energy, respectively.

The adsorption is favorable ( $0 < R_L < 1$ ), unfavorable ( $R_L > 1$ ), linear ( $R_L = 1$ ) or irreversible ( $R_L = 0$ ) (Eq.3) (Weber and Chakravorti, 1974).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (3)$$

The Freundlich model (Eq.4) is used to describe multilayer adsorption on heterogeneous surfaces.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

where  $K_F$  and  $1/n$  are the Freundlich constants representing adsorption capacity and adsorption intensity, respectively.

### 2.5.2 pH Test

For pH teste, 10 mg of the adsorbent were used in 10 ml samples of the metal solutions at a concentration of 20 ppm of the metal solutions at pHs of 5, 7 and 9. With the pH corrected, the solutions were placed in the Thermo Scientific shaker model 4360 for 24 hours. After 24 hours of stirring, the samples were centrifuged in a CIENTEC CT-6000R centrifuge for 3 minutes at 5500 rpm (4058 g) for aliquot withdrawal, for further dilution in 2% nitric acid, and analysis by ICP-MS Nexion 300D PerkinElmer (USA).

### 2.5.3 Kinetic Test

The metal solution of 10 ml at 20 ppm was added to 10 mg of the adsorbent material. The samples were pH corrected to 7, adsorption occurred through the Thermo Scientific shaker model 4360 at time intervals of: 30 min, 2, 4, 6, 12 and 24 hours. After the stirring time, the samples were centrifuged through CIENTEC CT-6000R for 3 minutes at 5500 rpm (4058 g) for aliquot extraction, dilution (2%  $\text{HNO}_3$ ) and NexION 300D PerkinElmer (USA) ICP-MS analysis. The kinetic adsorption data were adjusted with the pseudo-first-order models (Lagergren, 1898) (Eq.7) and pseudo-second order (Ho and Mckay, 1999) (Eq.8) models:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (7)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (8)$$

where  $q_e$  and  $q_t$  are the amounts of adsorbent ( $\text{mg g}^{-1}$ ) in equilibrium and at time  $t$  (min), respectively.  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) and  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) are the equilibrium adsorption rate constants for pseudo-first and pseudo-second order adsorption, respectively.

## **2.6 Collecting contaminated water by metals in the Doce river Basin**

The water samples were collected in two different areas of the Doce river basin, in the state of Minas Gerais, in the years 2016, 2017 and 2018. The areas were chosen in relation to the contamination gradient. Two samples were collected at each point (Figure 1) whose latitude and longitude are described below: P1- 18° 52' 55.31 (S) 41° 57' 86"(W) and P2 - 18° 51' 22.54" (S) 41° 56' 10.55"(W). The first point is located in the water and sewage treatment system and the second point in the city center of Governador Valadares, Brazil.

The water samples were collected according to the procedure adopted by the Environmental Sanitation Technology Company (CETESB, 2012). Briefly, 1000 mL vials of Falcon BD® model polypropylene were contaminated free of contaminants were used for collection. Water samples were stabilized with ultrapure nitric acid (0.5% HNO<sub>3</sub>). The concentrations of the metals in the samples were determined using ICP-MS according to EPA method 200.8.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1 Characterization

##### 3.1.1 Scanning Electron Microscopy

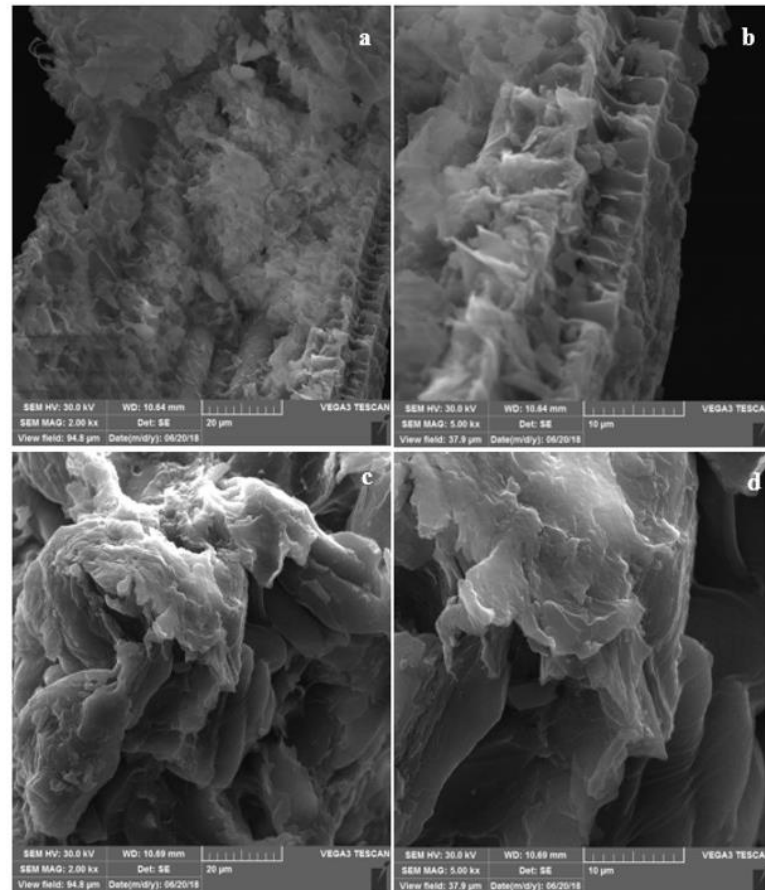


Figure 1: Scanning Electron Microscopy image of (a - b) rice (c - d) banana biomass expand 2.000 and 5.000 times.

The Figure 1, (a) and (b) shows the scanning electron microscopy of rice biomass, with magnification of 2.000 x in (a) and 5.000 x in (b). In (c) and (d), it shows the banana biomass, with an image enlarged from 2.000 x in (c) to 5.000 x in (d). In all the images it is possible to observe a porous structure, being able to be susceptible to adsorption of metals on its surface.

### 3.1.2 Infrared Spectroscopy with Fourier Transform

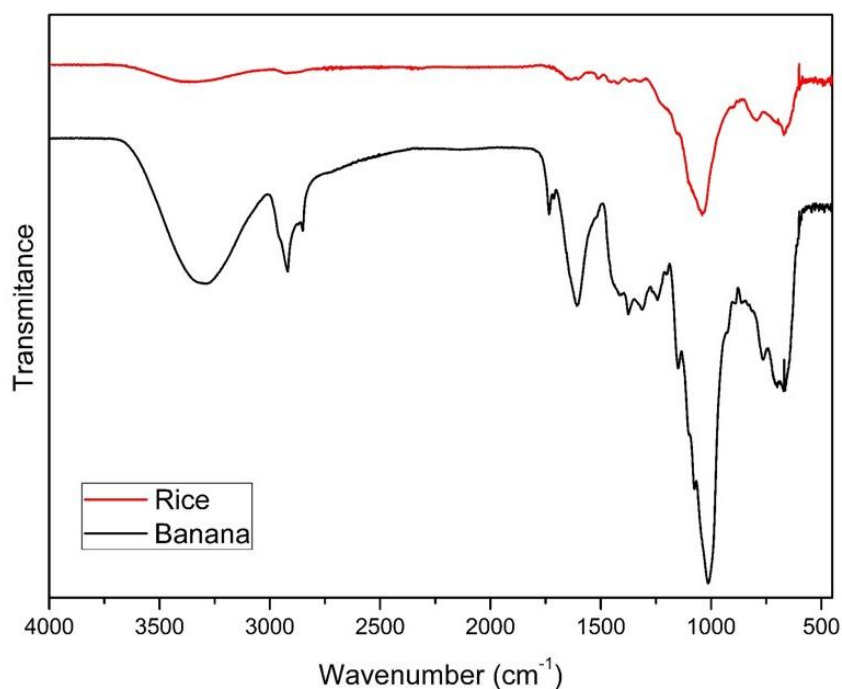


Figure 2: Results of the Fourier Transform Infrared analysis of rice and banana biomass.

The main adsorption bands were observed in the infrared region ( $500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ) and compared with the literature.

In figure 2, the banana peel biomass presents: in the  $3200\text{ cm}^{-1}$  range the O-H group, characteristic of alcohols or phenols (Pino, 2005) as well as the presence of  $\text{H}_2\text{O}$  molecules. Wavelength  $2930\text{ cm}^{-1}$  corresponds to aliphatic and hydro aromatic C-H alkyl chains found in cellulose and hemicellulose (Saikia *et al.*, 2015). In the vicinity of the range  $1620\text{ cm}^{-1}$  indicates the lignin, due to the functional group  $\text{C}=\text{O}$  (Boniole, 2008). Finally, the peak near  $1000\text{ cm}^{-1}$  is assigned to the amine group with C-N stretching. Thus, it can be concluded that groups alcohols / phenols, carboxyl, amide, alkane, aromatic and amine groups are present in banana bark (Salim *et al.*, 2015).

Rice bark biomass shows major bands in the bands of  $3369\text{ cm}^{-1}$  indicating O-H elongation, revealing a hydrogen bond, according to Shang *et al.* (2016) this structure may be due to the presence of acids or alcohols. The wavelength  $2900\text{ cm}^{-1}$ , as well as in banana biomass, indicates the presence of cellulose and hemicellulose. The spectral band around  $1500\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$  attributes to the functional group carbonyl ( $\text{C}=\text{O}$ ) elongation associated with hemicellulose and lignin (Yang *et al.*, 2015). The bands near  $1100$  and  $800\text{ cm}^{-1}$ , are characteristic of the O-Si bond in polymorphic silica,  $\text{SiO}_2$  (Chaves, 2009).

### 3.1.3 Zeta Potential

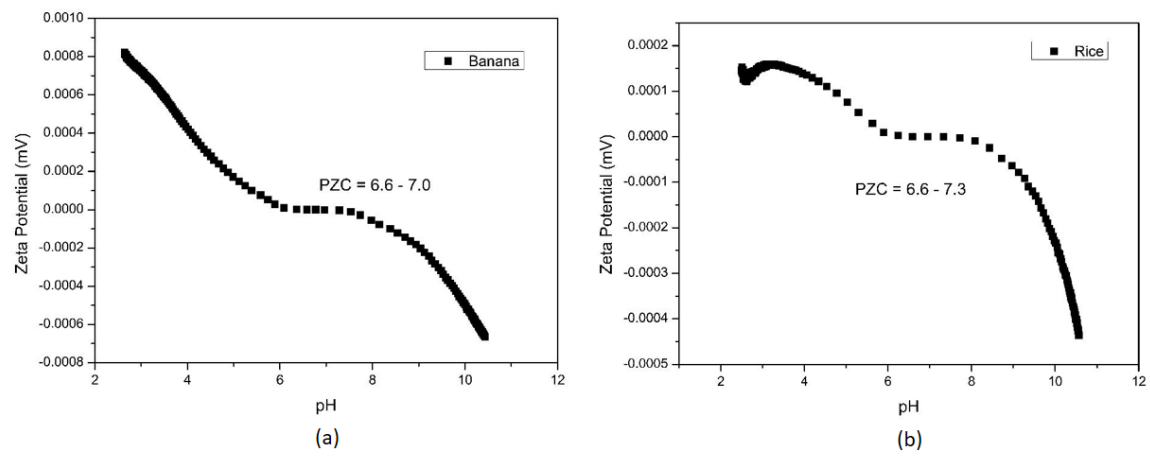


Figure 3: Zeta potential curves obtained for (a) banana peel and (b) rice rusk.

Figure 3 show the zeta potentials of the banana and rice peel. The original peels exhibit a negative zeta potential and the used particles possess a less negative potential. All these results reveal that the waste peels had adsorbed the metal ions. The isoelectric point for banana was 6.6 – 7.0 and for rice 6.6 – 7.3.

### 3.2 Adsorption Tests

#### 3.2.1 Isotherm Test

##### 3.2.1.1 Copper

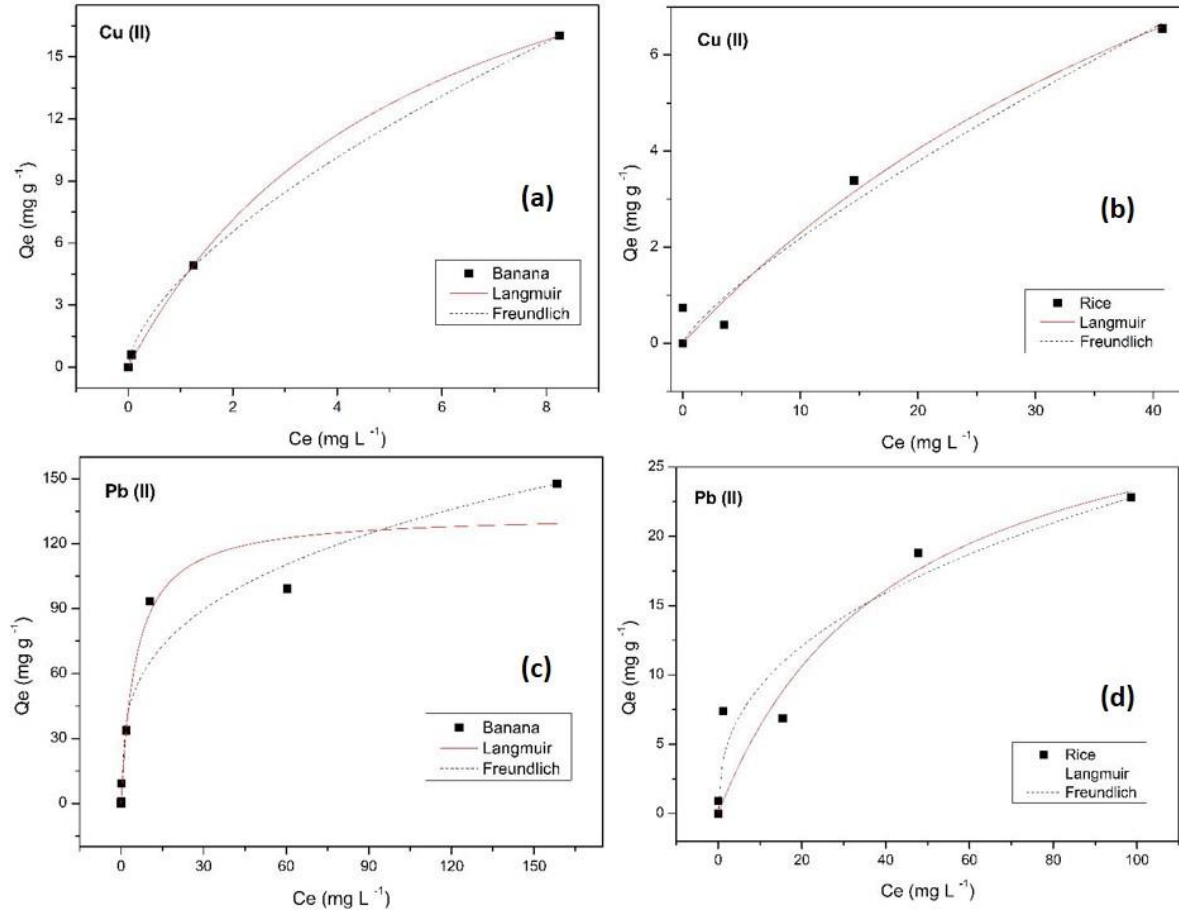


Figure 4: Adsorption isotherm of Cu (II) (a) by banana, (b) by rice and of Pb (II) (c) by banana, (d) by rice. Adsorbent dose: 10 mg; shaking speed: 200 rpm; pH  $7 \pm 0.3$ ; temperature:  $25 \pm 0.3$  °C.

In order to determine and compare the adsorption capacity of copper by the banana and rice biomass, Figure 4 shows two graphs of the Cu (II) equilibrium concentration ( $C_e$ ) as a function of the adsorption capacity ( $Q_e$ ) of the biomasses. Figure 4 (a) shows a marked increase in the isotherm, indicating that the free sites of the banana biomass were empty and available for Cu (II) adsorption. While Figure 4 (b) shows some initial oscillation in the adsorption capacity but soon after the free sites reach a saturation and, consequently, a balance in the adsorption capacity of the rice biomass.

The Langmuir and Freundlich isotherm models were tested for information on Cu (II) adsorption by banana and rice biomasses. These models describe the interaction between the adsorbent and the adsorbed material. The Langmuir model considers that the adsorption process occurs in a monolayer on a homogeneous surface, that is to say, with active sites with



identical energy and availability and without interaction between the adsorbed molecules (Sepúlveda *et al.*, 2015).

The Freundlich isotherm differs from the Langmuir isotherm model, which describes multilayer adsorption on heterogeneous surfaces (Rahbar *et al.*, 2014). In the Freundlich model, when the  $1/n$  exponent value for this model equals 1, the adsorption is considered linear, with identical adsorption energies at all sites. The higher the value of  $1/n$ , the stronger the interaction between adsorbent and adsorbate (Hott, 2016).

Table 1 shows the values of the parameters obtained by nonlinear regression of the Cu (II) adsorption by the banana and rice biomass applied to the Langmuir and Freundlich isotherm. For banana biomass, the Langmuir and Freundlich isotherms presented very close adaptations when comparing the values of the correlation coefficient ( $R^2$ ): 0.9992 (Langmuir) and 0.9997 (Freundlich). In addition, the  $R_L$  value is between 0 and 1, indicating that the Langmuir model is favorable, but Freundlich is also an accepted model for this adsorption since the value of  $1/n$  is less than 1. For rice biomass, the Langmuir model was more favorable, with  $R^2 = 0.9625$  and  $R_L = 0.9925$ .

Table 1: Parameters obtained by nonlinear regression adjustment of Langmuir, Freundlich, for Cu (II) and Pb (II) isotherms by adsorption in biomass of banana and rice husk.

<b>Cu (II)</b>			
<b>Isotherm</b>	<b>Parameters</b>	<b>Biomass</b>	
		Banana	Rice
<b>Langmuir</b>	$Q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	26.6760	16.8000
	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0.1821	0.0150
	$R^2$	0.9992	0.9625
	$R_L$	0.9165	0.9925
<b>Freundlich</b>	$K_F$ (L g <sup>-1</sup> )	4.2260	0.3510
	$1/n$	0.6317	0.7936
	$R^2$	0.9997	0.9528
<b>Pb (II)</b>			
<b>Isotherm</b>	<b>Parameters</b>	<b>Biomass</b>	
		Banana	Rice
<b>Langmuir</b>	$Q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	133.7100	33.3250
	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0.1837	0.0234
	$R^2$	0.9447	0.8626
	$R_L$	0.9158	0.9884
<b>Freundlich</b>	$K_F$ (L g <sup>-1</sup> )	32.2080	3.6740
	$1/n$	0.3007	2.5150
	$R^2$	0.9268	0.9092

$Q_m$ : maximum adsorption Capacity,  $K_L$ : Langmuir constant,  $R_L$ : balance parameter,  $K_F$ : Freundlich constant,  $1/n$ : adsorption intensity.

### 3.2.1.2 Lead

The Figure 4 (c) and (d) illustrates the experimental data obtained in the adsorption of Pb (II) by banana and rice biomasses applied to the Langmuir and Freundlich models. For both banana and rice biomass, there was an increase in the adsorption capacity, indicating the occupation of the free sites in the material.

The adsorption of Pb (II) by banana biomass was favorable to the Langmuir isotherm model with  $R^2 = 0.9447$  and  $R_L = 0.9158$ . For rice biomass the Freundlich model presented  $R^2 = 0.9092$ , but another parameter,  $1/n$ , indicates that this model is not adequate because it has a value higher than 1. With this, the Langmuir model is the most favorable model.

### 3.3 pH Test

#### 3.3.1 Copper

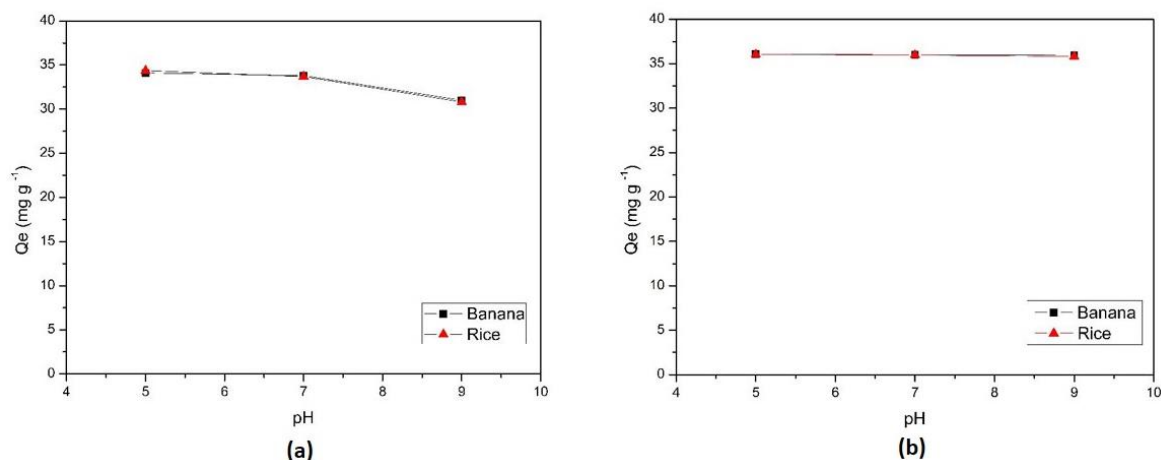


Figure 5: Effect of pH on (a) Cu (II) and (b) Pb (II) adsorption by banana and rice biomass. Initial  $[Cu^{2+}]$  and  $[Pb^{2+}]$ : 20 mg L<sup>-1</sup>; Adsorbent dose: 20 mg; shaking speed: 200 rpm; temperature:  $25 \pm 0.3$  °C.

The effect of pH on copper (II) adsorption by banana and rice biomass at pH values of 5.0, 7.0 and 9.0 is described in Figure 5 (a). The adsorption capacity of the metal by the banana is higher at pH 5.0 (34.1600 mg g<sup>-1</sup>) than pH 7.0 (33.8000 mg g<sup>-1</sup>) and 9.0 (31.0200 mg g<sup>-1</sup>). In agreement, the rice presents similar behavior where the capacity of adsorption undergoes a slight decrease with the increase of the pH, pH 5.0 (34.3700 mg g<sup>-1</sup>), pH 7.0 (33.7000 mg g<sup>-1</sup>) and pH 9.0 (30.8100 mg g<sup>-1</sup>). As in the study by Salim *et al.* (2015), the rate of Cu (II) removal has little effect on pH.

#### 3.3.3 Lead

Figure 5 (b) shows the effect of pH on the adsorption of Pb (II) by banana and rice biomasses. Banana biomass presented a removal rate of 91.21% (36.4600 mg g<sup>-1</sup>) at pH 5, 93.88% (37.5300 mg g<sup>-1</sup>) at pH 7.0 and 94.46% (37.7600 mg g<sup>-1</sup>) to pH 9.0. As for banana, the adsorption capacity for rice did not have a significant effect, since at pH 5.0 it removed 93.61% (37.4200 mg g<sup>-1</sup>) from Pb (II) 94.85% (37.9100 mg g<sup>-1</sup>) and 95.68% (38.2500 mg g<sup>-1</sup>) to pH 7.0 and 9.0, respectively.

The behavior shown where the adsorption capacity has a small increase together with the pH value is justified by the PZC values of banana biomass (6.6 - 7.0) and rice (6.6 - 7.3) and study by Basu *et al.* (2017) where it states that the negative surface charge leads to deprotonation of functional groups of the biomass as H<sup>+</sup> (aq) and H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (aq) are released from

them. Thus, these deprotonated functional groups serving as binding sites become readily accessible to metal ions causing better sorption.

### 3.4 Kinetic Test

#### 3.4.1 Copper

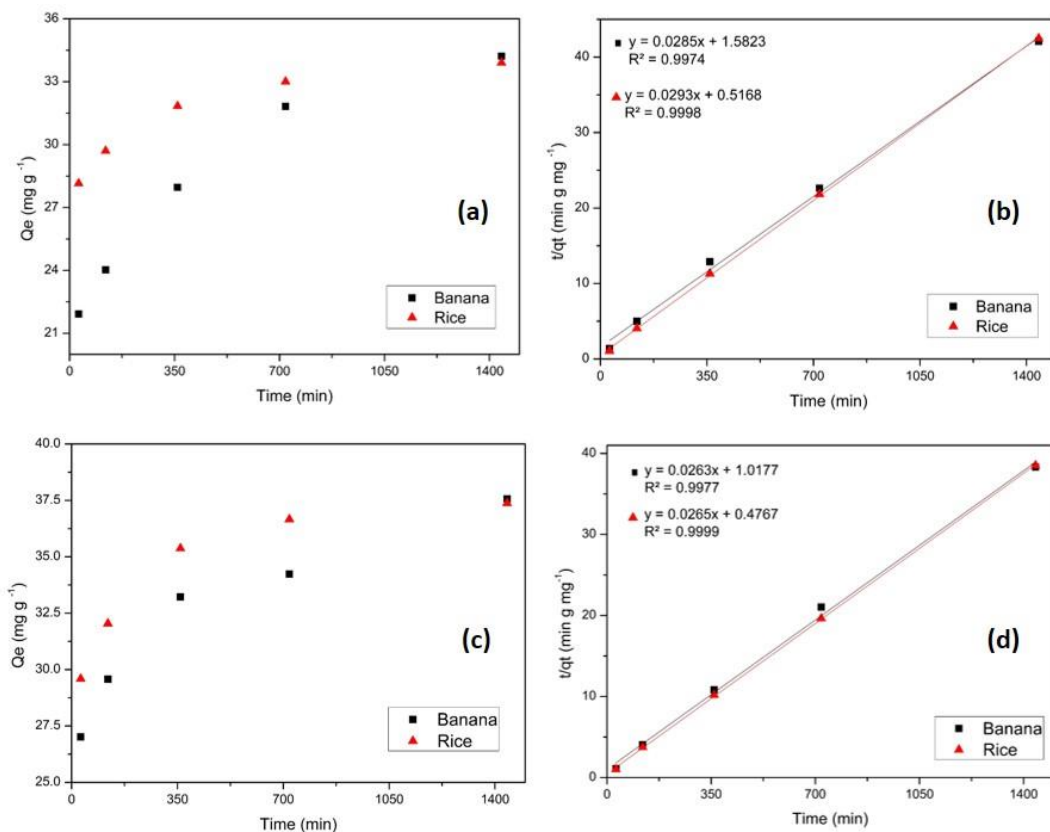


Figure 6: (a) Kinetics of Cu (II) adsorption by banana and rice biomass (b) Pseudo-second order kinetic model of Cu (II) adsorption by banana and rice biomass (c) Kinetics of Pb (II) adsorption by banana and rice biomass (d) Pseudo-second order kinetic model of Pb (II) adsorption by banana and rice biomass. Initial  $[\text{Cu}^{2+}]$  and  $[\text{Pb}^{2+}]$ :  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH:  $7.0 \pm 0.3$ ; shaking speed:  $200 \text{ rpm}$ ; temperature:  $25.0 \pm 0.3 \text{ }^\circ\text{C}$ .

The results obtained from the kinetic copper adsorption test for banana and rice biomass are presented in Figure 6 (a) and (b). At pH 7.0, the results indicate a rapid removal in the first 30 minutes of contact, with approximately 53.16% for banana and 69.66% for rice. The maximum removal rate was reached at 120 minutes for banana, with 64.73% and 360 minutes for rice, with 91.72%.

The kinetic adsorption data were fitted with a pseudo first order model (Lagergren, 1898) and pseudo second order model (Ho and McKay, 1999).

The kinetic pseudo-first order model does not adjust to copper adsorption by banana and rice biomasses. While the pseudo-second order model based on the adsorption capacity of the solid phase shows the processes of adsorption studies in all time bands.

The kinetic data presented linearity (Figure 6 (b)), with a correlation coefficient of 0.9890 for banana and 0.9971 for rice. The  $q_e$  calculated with values close to experimental  $q_e$ . For banana, the values  $q_e$  (14.0449 mg g<sup>-1</sup>),  $K_2$  (0.0012 L mg<sup>-1</sup>) and  $q_e$  (29.4117 mg g<sup>-1</sup>),  $K_2$  (0.0026 L mg<sup>-1</sup>) were obtained from the slope and intersection of the straight line of the graph  $t / q_t$  as a function of  $t$ , according to Figure 6 (b).

### 3.4.3 Lead

Figure 6 (c) and (d) shows the results obtained for the kinetic test at the times of 30, 120, 360, 720 and 1440 minutes. At pH 7.0, the data indicate a rapid adsorption of lead by banana biomass in the first 30 minutes of contact, with approximately 83% removal. While the biomass of rice removed about 75.9% in the first 120 minutes.

The kinetic adsorption data were fitted with a pseudo first order model (Lagergren, 1898) and pseudo second order model (Ho and Mckay, 1999). The pseudo-first-order kinetic model does not fit the adsorption of lead by banana or rice biomass. While the pseudo-second order model based on the adsorption capacity of the solid phase shows the adsorption process in all time bands.

The kinetic data for the adsorption of lead by banana biomass present a high linearity (Figure 6 (d)), with correlation coefficient close to 1 (0.9968) and calculated  $Q_e$  (26.5957 mg g<sup>-1</sup>) with values close to experimental  $Q_e$  (26.9599 mg g<sup>-1</sup>). The values of calculated  $Q_e$  and  $K_2$  (0.0014 L mg<sup>-1</sup>) were obtained from the slope and intersection of the straight line of the graph  $t/q_t$  as a function of  $t$ .

For the rice biomass, the correlation coefficient is also close to 1 (0.9852), the calculated  $Q_e$  (23.8095 mg g<sup>-1</sup>) presented a value close to the experimental  $Q_e$  (23.9235 mg g<sup>-1</sup>) at the end the  $K_2$ , through the 0.0006 L mg<sup>-1</sup> slope of the line.

Table 2: Comparison between the adsorption capacities of different materials in copper and lead remotion.

<b>Cu (II)</b>			
<b>Adsorbent</b>	<b>Adsorption Capacity (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>pH</b>	<b>Reference</b>
<i>Aspergillus niger</i> - treated rice straw	23.8000	4.0 – 6.0	Wang <i>et al.</i> , 2016
<b>Pine sawdust</b>	9.5900	7.0	Semerjian, 2018
<b>Treated laterite</b>	7.2491	5.0	Rani <i>et al.</i> , 2018
<b>Hazelnut husk</b>	6.6450	5.7	Imamoglu and Tekir, 2008
<b>Irish peat moss</b>	17.6000	4.5	Gupta <i>et al.</i> , 2009
<b>Banana peel</b>	26.6760	7.0	Present study
<b>Rice husk</b>	16.8000	7.0	Present study
<b>Pb (II)</b>			
<b>Adsorbent</b>	<b>Adsorption Capacity (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>pH</b>	<b>Reference</b>
<b>Organo-mineral complex</b>	1.5877	7.0	Fan <i>et al.</i> , 2016
<b>Cucumber peel</b>	133.6000	5.0	Basu <i>et al.</i> , 2017
<b>Palm biomass</b>	98.9000	5.5	Amin <i>et al.</i> 2019
<b>F. andina fibers</b>	31.5000	7.0	Rodríguez <i>et al.</i> 2019
<b>Biofilm on F. andina</b>	35.9000	7.0	Rodríguez <i>et al.</i> 2019
<b>Banana peel</b>	133.7100	7.0	Present study
<b>Rice husk</b>	33.3250	7.0	Present study

The adsorption capacities of copper and lead in banana and rice biomass are compared with the studies on the types of materials of organic origin (Table 2). In addition to the efficiency of the removal, it is easy to obtain and handle the adsorption capacity. Considering this, it is noticed that the studied materials present great efficiency in the removal of metals from contaminated water. Worked biomasses are cheap and easy to prepare because they are reused materials from common productive activities in various regions, making this technology accessible to various social levels.

Comparing the biomaterials of this study with the values found in the literature (Table 2), the biomasses of banana peel and rice present better adsorption capacities, thus confirming the great potential of applying the material with real water samples.

### 3.5 Application of the materials in real samples from Environmental Mariana Disaster region

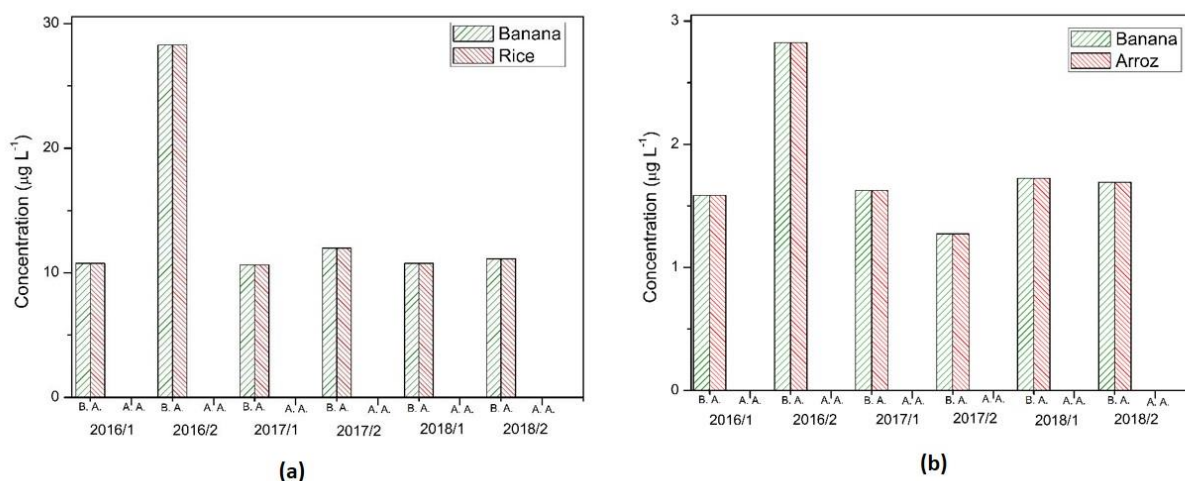


Figure 7: (a) Adsorption of Cu (II) onto banana and rice biomass in samples collected from two points of a river in the region of Governador Valadares, state of Minas Gerais, Brazil, (b) Adsorption of Pb (II) onto banana and rice biomass in samples collected from two points of a river in the region of Governador Valadares, state of Minas Gerais, Brazil, (B.A- Before Adsorption; A.A- After Adsorption; 2016/1- Sample collected in 2016 at point 1; 2016/2- Sample collected in 2016 at point 2; 2017/1- Sample collected in 2017 at point 1; 2017/2- Sample collected in 2017 at point 2; 2018/1- Sample collected in 2018 at point 1; 2018/2- Sample collected in 2018 at point 2).

The Figure 7 shows the concentration of metals (a) Cu (II) and (b) Pb (II) before and after adsorption by using banana and rice biomasses at two points collected in the city of Governados Valadares - MG in the years of 2016, 2017 and 2018. For copper, the concentration at point 2 is higher when compared to point 1 in the same year, 2016: p1 ( $10.7550 \mu\text{g L}^{-1}$ ) and p2 ( $28.2920 \mu\text{g L}^{-1}$ ), 2017: p1 ( $10.6290 \mu\text{g L}^{-1}$ ) and p2 ( $11.9852 \mu\text{g L}^{-1}$ ), 2018: p1 ( $10.7550 \mu\text{g L}^{-1}$ ) and p2 ( $11.1336 \mu\text{g L}^{-1}$ ). For lead, with the exception of the year 2016, p1 ( $1.5843 \mu\text{g L}^{-1}$ ) and p2 ( $2.8240 \mu\text{g L}^{-1}$ ), the same trial was observed, 2017: p1 ( $1.6254 \mu\text{g L}^{-1}$ ) and p2 ( $1.2724 \mu\text{g L}^{-1}$ ), 2018: p1 ( $1.7239 \mu\text{g L}^{-1}$ ) and p2 ( $1.6911 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

Point 2, in all years, presented higher concentrations when compared to point 1, for both Cu (II) ( $28.2920 \mu\text{g L}^{-1}$ ) and Pb (II) ( $2.8240 \mu\text{g L}^{-1}$ ). According to the US EPA, the maximum limits for copper and lead are  $1300.0000 \mu\text{g L}^{-1}$  and  $15.0000 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectively. In spite of this, the concentrations of the studied metals reached very close to zero after the treatment with banana and rice biomasses.

Seen this, the studied material shown efficiency in remotion of copper and lead in contaminated water even in real samples with several parametres outside the ideal that can not be controlled and altered. With this, these biomaterials have application in real situations of contamination by metals with high removal rate and low cost.



#### 4. CONCLUSION

In the present work, the biomasses of banana peel and rice husk were successfully prepared and characterized. The isotherm studies shows that Langmuir model is the most applicable in all cases. The pH effect studies indicated that the adsorption analyzed in the present work did not undergo significant changes with the variation of the pH values, thus for both banana and rice the best adsorption capacity of Cu (II), 34,1055 mg g<sup>-1</sup> and 34.3701 mg g<sup>-1</sup>, was at pH 5. For Pb (II), the highest adsorption capacity was also at pH 5 with 36.0573 mg g<sup>-1</sup> for banana and 36.0358 mg g<sup>-1</sup> for rice. There was a rapid adsorption where, in all cases in the first 30 minutes of adsorption, more than 60% of the metals had already been adsorbed. For the tests in real samples, the biomasses presented excellent performance in Cu (II) and Pb (II) removal, reaching concentrations close to zero after adsorption, indicating efficiency in environmental remediation.



## REFERENCES

- Boniolo, M.R., 2008. Biossorção de urânio nas cascas de banana.
- Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental 2011 Coleta de amostras de águas de rios [WWW Document]
- Deniz, F., Karabulut, A., 2017. Biosorption of heavy metal ions by chemically modified biomass of coastal seaweed community : Studies on phycoremediation system modeling and design. *Ecol. Eng.* 106, 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.05.024>
- EPA (2000) Technologies and costs for removal of arsenic from drinking water. Target. Anal. Branch Stand. RiskManag. Div. Off. Gr.Water Drink.Water United States Environ. Prot.AgencyWashington,D.C. 30:1497–1505
- Fan, C., Du, B., Zhang, Y., Ding, S., Gao, Y., Chang, M., 2016. Adsorption of lead on organo-mineral complexes isolated from loess in Northwestern China. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.02.012>
- Gao, H., Liu, Y., Zeng, G., Xu, W., Li, T., Xia, W., 2008. Characterization of Cr(VI) removal from aqueous solutions by a surplus agricultural waste-Rice straw. *J. Hazard. Mater.* 150, 446–452. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.126>
- Gupta, B. Sen, Curran, M., Hasan, S., Ghosh, T.K., 2009. Adsorption characteristics of Cu and Ni on Irish peat moss 90, 954–960. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.02.012>
- Gupta, V.K., 2015. Bioadsorbents for remediation of heavy metals : Current status and their future prospects 20, 1–18.
- Ho, Y.S., Mckay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes 34, 451–465.
- Hossain, M.A., Ngo, H.H., Guo, W.S., Nguyen, T. V, 2012. Biosorption of Cu ( II ) From Water by Banana Peel Based Biosorbent: Experiments and Models of Adsorption and Desorption 2, 87–104.
- Hott, R.C., Andrade, T.G., Santos, M.S., Lima, A.C.F., Faria, M.C.S., Bomfeti, C.A., Barbosa, F., Maia, L.F.O., Oliveira, L.C.A., Pereira, M.C., Rodrigues, J.L., 2016. Adsorption of arsenic from water and its recovery as a highly active photocatalyst. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 21969–21979. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7441-3>
- Kumar, R., Mudhoo, A., Lofrano, G., Chandra, M., 2014. Journal of Environmental Chemical Engineering Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration : Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. *J. Environ. Chem. Eng.* 2, 239–259. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.12.019>
- Lagergren S (1898) About the theory of so-called adsorption of soluble substance. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 24:1–39
- Lenardão, E.J., Dabdoub, M.J., Batista, C.F., 2003. “Green chemistry” – os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Divulgação* 26, 123–129.
- Nacional, O.C., Meio, D.O., 2005. Resolução conama nº 357, de 17 de março de 2005.

PINO, G. A. H. Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*). Dissertação (Mestrado). Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2005.

Rahbar, N., Jahangiri, A., Boumi, S., Khodayar, M.J., 2014. Mercury removal from aqueous solutions with chitosan-coated magnetite nanoparticles optimized using the box-behnken design. *Jundishapur J. Nat. Pharm. Prod.* 9. <https://doi.org/10.17795/jjnpp-15913>

Rani, K.S., Srinivas, B., Naidu, K.G., Ramesh, K. V, 2018. ScienceDirect Removal of copper by adsorption on treated laterite 5, 463–469.

Rudorff, N., Rudorff, C.M., Kampel, M., Ortiz, G., 2018. ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing Remote sensing monitoring of the impact of a major mining wastewater disaster on the turbidity of the Doce River plume off the eastern Brazilian coast. *ISPRS J. Photogramm. Remote Sens.* <https://doi.org/10.1016/j.isprsjprs.2018.02.013>

Saikia, R., Chutia, R.S., Kataki, R., Pant, K.K., 2015. Perennial grass (*arundo donax* l.) as a feedstock for thermo-chemical conversion to energy and materials. *Bioresour. Technol.* 188, 265–272. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.089>

Salim, R.M., Jalal, A., Chowdhury, K., Rayathulhan, R., Yunus, K., Sarkar, Z.I., 2015. Biosorption of Pb and Cu from aqueous solution using banana peel powder 3994. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1091613>

Semerjian, L., 2018. Environmental Technology & Innovation Removal of heavy metals ( Cu , Pb ) from aqueous solutions using pine ( *Pinus halepensis* ) sawdust : Equilibrium , kinetic , and thermodynamic studies. *Environ. Technol. Innov.* 12, 91–103. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.08.005>

Sepúlveda, L.A., Cuevas, F.A., Contreras, E.G., 2015. Valorization of agricultural wastes as dye adsorbents: Characterization and adsorption isotherms. *Environ. Technol. (United Kingdom)* 36, 1913–1923. <https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1016119>

Shang, Z., Rafiq, M.T., Joseph, S., Long, R., Rafiq, M.K., Bachmann, R.T., 2016. Influence of Pyrolysis Temperature on Physico-Chemical Properties of Corn Stover (*Zea mays* L.) Biochar and Feasibility for Carbon Capture and Energy Balance. *PLoS One* 11, e0156894. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0156894>

Sud, D., Mahajan, G., Kaur, M.P., 2008. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review 99, 6017–6027. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.064>

Wang, J., Cui, H., Cui, C., Xing, D., 2016. Biosorption of copper ( II ) from aqueous solutions by *Aspergillus niger* -treated rice straw. *Ecol. Eng.* 95, 793–799. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.07.019>

Weber, T.W., Chakrovorti, R. K. 1974. Pore and Solid Diffusion Models for 20. <https://doi.org/10.1002/aic.690200204>

Yang, J., Zeng, J., Wen, L., Zhu, H., Jiang, Y., John, A., Yu, L., Yang, B., 2019. Effect of morin on the degradation of water-soluble polysaccharides in banana during softening. *Food Chem.* 287, 346–353. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.02.100>

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados obtidos a adsorção do cobre e do chumbo, capacidade de adsorção de  $26,6760 \text{ mg g}^{-1}$  e  $133,7100 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente, pelos materiais estudados é possível concluir que a biomassa de banana apresentou melhores valores na remoção dos metais quando comparados a biomassa de arroz. Além disso, a isoterma de Langmuir se apresentou mais favorável pra os estudos com a biomassa de banana, enquanto o arroz se aproxima do modelo de Freundlich.

Os estudos de pH mostram que os valores do pH não influenciam diretamente na capacidade de adsorção dos metais estudados. Para o cobre com a biomassa banana e arroz, apresentaram maior capacidade de adsorção em pH 5 ( $34,1600 \text{ mg g}^{-1}$ ), ( $34,3700 \text{ mg g}^{-1}$ ). Para o chumbo, em pH 9 a capacidade de remoção foi a mais alta tanto para a banana ( $37,7600 \text{ mg g}^{-1}$ ) quanto para o arroz ( $38,2500 \text{ mg g}^{-1}$ ).

Foi observado uma rápida adsorção de todos os metais, o modelo de pseudo-segunda ordem se adequa em todos os casos em estudo e mostra capacidade de adsorção das biomassas em toda a faixa de tempo.

As biomassas foram testadas com amostras reais do rio Doce, gerando resultados excelentes, uma vez que após a adsorção as concentrações dos metais em estudo foram praticamente zero, comprovando assim, a eficiência do uso das biomassas em casos reais de contaminação.